

W 1935 - 03

(4)

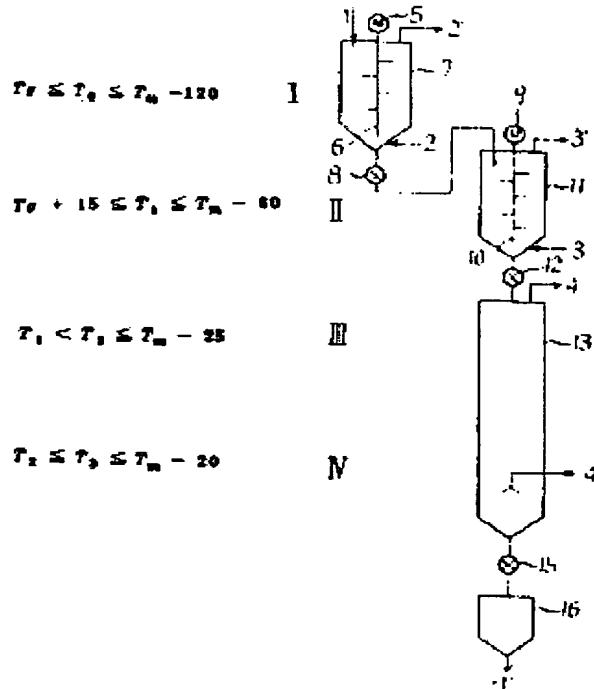
PREPARATION OF POLYESTER CHIP

Patent number: JP58045228
 Publication date: 1983-03-16
 Inventor: SUZUKI MASARU; OKASAKA HIDESADA; TANNO TAKAO
 Applicant: TORAY INDUSTRIES
 Classification:
 - international: (IPC1-7): C08G63/26; C08J7/08
 - european:
 Application number: JP19810142457 19810911
 Priority number(s): JP19810142457 19810911

[Report a data error here](#)

Abstract of JP58045228

PURPOSE: To obtain the titled chip having low acetaldehyde content and excellent moldability, etc., and suitable for the blow molding, by subjecting polyethylene terephthalate chips to the multi-stage heat-pretreatment under specific conditions, and carrying out the continuous solid-phase polymerization. **CONSTITUTION:** Polyethylene terephthalate chips are fed to the heating vessel 7 furnished with a stirring means through the inlet pipe 1 while introducing hot air having a temperature of T_1 deg.C and satisfying the formula (I) (T_g and T_m are the glass transition point and the melting point of the polyethylene terephthalate, respectively), the formula $T_0 < T_1 \leq T_m - 120$ and the formula II through the bottom 2 of the vessel 7 and discharging the hot air of T_0 deg.C from the top 2' of the vessel. After leaving the pellets in the vessel 7 for $>=30$ min, the chips are fed to the heating vessel 11 from its top, and an inert gas of T_2 deg.C and satisfying the formula III is introduced into the vessel 11 from its bottom 3 to effect the heat treatment of the chips for $>=30$ min. The heat-treated chips are discharged through the bottom valve 12, and finally transferred continuously to a moving-bed solid-phase polymerization apparatus 13 under the flow of an inert gas at T_3 deg.C and satisfying the formula IV to allow the solid-phase polymerization.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

文献

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58—45228

⑫ Int. Cl.³
C 08 G 63/26
// C. 08 J 7/08

識別記号

府内整理番号
7919—4J
7415—4F

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ ポリエスチルチップの製造法

② 特 願 昭56—142457

レ株式会社三島工場内

③ 出 願 昭56(1981)9月11日

丹野隆雄
三島市文教町1丁目4845番地東

④ 発明者 鈴木勝

レ株式会社三島工場内

三島市文教町1丁目4845番地東
レ株式会社三島工場内

⑤ 発明者 岡阪秀真

東レ株式会社

三島市文教町1丁目4845番地東

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

⑥ 代理人 弁理士 斎藤武彦 外1名

明細書

1.【発明の名称】

ポリエスチルチップの製造法

動床式固相重合装置内に連続的に供給して固相重合せしめる
ことを特徴とするポリエスチルチップの製造法。但し、 $T_g \leq T_0 \leq T_m - 120$

$$T_0 < T_1$$

$$T_g + 15 \leq T_1 \leq T_m - 80$$

$$T_1 < T_2 \leq T_m - 25$$

$$T_2 \leq T_3 \leq T_m - 20$$

であり、 T_g は本発明方法に供する前のポリエチレンアレフターチップのガラス転移温度(℃)を示し、 T_m は本発明方法に供する前のポリエチレンアレフターチップの融点(℃)を示す。

3.【発明の詳細を説明】

本発明はポリエスチルチップの製造法に関し、特に中空成形用途に適したポリエチレンアレフターチップの製造法に関する。さらに詳しくは本発明はポリマ中のアセトアルデ

2.【特許請求の範囲】

掲示装置を有する加熱槽の下部より温度 T_1 ℃の熱風を該加熱槽内に吹き込み該加熱槽の上部より温度 T_0 ℃の熱風を該加熱槽内から排出させつつ、該加熱槽の上部よりポリエチレンテレフタートチップを連続的に該加熱槽内に供給し該加熱槽内に少なくとも30分間滞留させて後、該チップを該加熱槽下部より排出させ、次いで該チップを掲示装置を有する第二の加熱槽の上部より連続的に該第二の加熱槽内に供給し、該第二の加熱槽の下部より温度 T_2 ℃の不活性ガスを該第二の加熱槽内に吹き込むことによつて少なくとも30分間該チップを熱処理して後、該チップを該第二の加熱槽下部より排出させ、次いで該チップを温度 T_3 ℃の不活性気流下の移

ヒド含量を減少せしめ、成形加工性および中空成形品の実用強度、透明性を高めるための効率的なポリエステルチップの製造法に関する。ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートは優れた物理的性質、化学的性質を有しているので、被覆、フィルム、プラスチック成形分野などで広く使用されている。

従来プラスチック中空成形品向け樹脂としては、主としてポリ塩化ビニルが用いられてきたが、近年改ポリマの衛生問題により、食品向け中空成形容器の分野でその使用が制限を受けるようになってきた。一方ポリエチレンテレフタレートは、前述の通り、優れた諸特性を有しているにもかかわらず、中空成形分野、特に食品容器分野への進出が十分でなかった。この原因は、主に、ポリマの結晶時の粘度が低いことおよび結晶化が遅く得られる製品が白化しやすいこと並びに製品中にアセトアルデヒドが残存することについた。これらの問題

-3-

少しだけ、重合度の上昇が十分に行なわれるような条件下では、チップ間でのブロッキングや融着が起りやすく、安定したチップの処理ができるにくい欠点がある。本発明者は中空成形用途に適したポリエチレンテレフタレートとしてポリマ中のアセトアルデヒドを減少せしめ、成形加工性および中空成形品等性を高めるための効率的なチップの製造法について討議した結果、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は撹拌装置を有する加熱槽の下部より温度 T_1 の熱風を該加熱槽内に吹き込み該加熱槽の上部より温度 T_0 の熱風を該加熱槽内から排出させつつ、該加熱槽の上部よりポリエチレンテレフタレートチップを連続的に該加熱槽内に供給し該加熱槽内に少なくとも30分間滞留させて後、該チップを該加熱槽下部より排出させ、次いで該チップを撹拌装置を有する第二の加熱槽の上部より連続的に該第二の加熱槽内に供給し該第二の加熱槽の下部より温度 T_2 の不活性ガ

特開昭58-45228(2)
のうち前二者に対しては成形技術の観点から各種の改良がなされ一応ポリ塩化ビニルの代替としての機能をもつようになつたが、依然として、ポリエチレンテレフタレートには、アセトアルデヒドを含有するため、充填物の味や臭いが変化しやすいという欠点がある。このポリエチレンテレフタレート中のアセトアルデヒドを減少せしめ、中空成形用として十分な溶融粘度が得られるよう重合度を上げせしめる方法として、具体的には減圧あるいは不活性気流下190℃以上融点以下の温度で数時間乃至数十時間処理するいわゆる固相重合法が知られている。

このうちで高温不活性気流下で行なう固相重合法はチップの処理が連続的に行なえるため経済性、生産性に優れる利点がある。

しかしながら、高温不活性気流下で行なう固相重合法はポリエチレンテレフタレート中のアセトアルデヒドを十分に減

-4-

スを該第二の加熱槽内に吹き込むことによって少なくとも30分間該チップを熱処理して後、該チップを該第二の加熱槽下部より排出させ、次いで該チップを温度 T_3 の不活性気流下の移動床式固相重合装置内に連続的に供給して固相重合せしめることを特徴とするポリエステルチップの製造法を提供するものである。

[但し、 $T_g \leq T_0 \leq T_m - 120$

$$T_0 < T_1$$

$$T_g + 15 \leq T_1 \leq T_m - 80$$

$$T_1 < T_2 \leq T_m - 25$$

$$T_2 \leq T_3 \leq T_m - 20$$

であり、 T_g は本発明方法に供する前のポリエチレンテレフタレートチップのガラス転移温度(℃)を示し、 T_m は本発明方法に供する前のポリエチレンテレフタレートチップの融点(℃)を示す。]

-5-

-6-

本発明に用いられるポリエチレンテレフタレートとは、エチレンテレフタレート単位が少くとも 85 モル、好ましくは 90 モル以上の中のものであり、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化反応後、またはテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応後、得られるビスジオールエステルおよび／またはその低重合体を重合触媒、たとえば従来公知のアンチモン化合物、グルマニウム化合物、チタン化合物の一種以上、の存在下に高温、高真空下にて重結合せしめることによつて得られるものであつて、テレフタル酸残基以外のジカルボン酸残基またはジオール残基が少量存在してもよい。

テレフタル酸残基以外のジカルボン酸残基としてはイソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、6-ナトリウムスルホイソフタル酸などの残基がある。

- 7 -

内でのチップ同志のプロンキングや融着が起とりまた十分な結晶化も起とりにくい欠点がある。

ここで用いられる熱風は空気または窒素などの不活性ガスのいずれも適用できる。該第1段加熱槽においてポリエチレンテレフタレートプレポリマーは十分に結晶化を行なうため、少なくとも 30 分間、好ましくは 1 時間以上の滞留時間で熱処理が行なわれる。また槽下部より吹き込まれた熱風はプレポリマーチップとの熱交換後槽上部より排出されるが、排出される熱風温度が ($T_m - 120$) °C を越える場合はプレポリマーチップの粒面において、また熱風温度が T_g °C 未溝の場合にはチップ層の内部においてチップ同志のプロンキングないし融着が起とり好ましくない。

次に第1段の加熱槽で加熱処理されたプレポリマーチップは第1段加熱槽下部から連続的に排出され、第1段加熱槽と同様の機構を有する（搅拌装置を有し上部よりチップを導入

時間昭58-45228(3)
またジオール成分としてはエチレングリコール成分が主体であるが他のグリコールを少量併用してもよい。

この例としてはプロピレングリコール、トリメチレングリコール、アトランチレングリコール、ネオベンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコールなどが挙げられる。

かくして得られたいわゆるポリエチレンテレフタレート、プレポリマーは搅拌装置を有する第1段の加熱槽の上部より連続的に供給し、充てん状態で搅拌されながら下部より排出される。該加熱槽は下部より T_1 °C の熱風が吹き込む様になつており、 T_1 °C の排気ガスが槽上部から排出される構造を有している。該加熱槽はプレポリマーの結晶化を、チップを融着せしめることなく、行なうためのもので、熱風の吹き込み温度が ($T_m - 80$) °C を越える場合はポリエステルチップの変形が著しく商品価値が劣り、($T_g + 15$) °C 未溝の場合は槽

- 8 -

し、充てん状態で下部よりチップを連続的に排出し、熱風は下部より導入され上部に排出される）第2段の加熱槽に上部より連続的に導入される。この槽はチップ間での融着を防止しながら搅拌下にチップ温度を固相重合温度の近傍まで高めるのが目的であり、槽下部より吹き込む熱風はチップの劣化を防止するため、不活性ガスが好ましい。吹き込む熱風の温度は第1段加熱槽での熱風温度 T_1 より高く、($T_m - 25$) °C 以下であり、好ましくは T_1 より 15 °C 以上高く、($T_m - 25$) °C 以下の温度である。第2段加熱槽におけるチップの昇温処理が搅拌でなつたり、自己温度範囲を超えたたりすると該槽内または統いて導入される固相重合塔内においてチップ間の融着の発生原因となり、好ましくない。

かくして得られた昇温処理された結晶化チップは、温度 T_2 °C 以上、($T_m - 20$) °C 以下の不活性気流下移動床式固相重合装置に供給され、少なくとも 2 時間の滞留時間で連続的に

-10-

固相重合が行なわれる。

ポリエチレンテレフタレートプレポリマーテップは上述のような多段前熱処理、引きつづく固相重合によつて高重合度化、および脱アセトアルデヒド化が行なわれるが、本発明の如くの特定の条件下で多段前熱処理を行なうことにより、①チップ変形やチップ同志のプロクシング、融着等の問題がないためチップ生産性が向上すると共に成形機への供給が極めて容易であること、②チップが極度の変形を受けないためポリマ中のヒグ状物、粉状物の発生が少なく、成形品の透明性が向上する等の特徴を有する。

溶融重合によつて得られるプレポリマー即ち本発明方法に供するポリエチレンテレフタレートは極限粘度が0.50以上、0.72以下のものが用いられ、0.53以上、0.68以下のものが特に好ましい。これらのプレポリマーには通常50~300ppmのアセトアルデヒドが含有されているが、本発明の多段

-11-

成形、押出成形等の從来周知の溶融成形技術に従がつて行なわれる。また、極限粘度は、-タロロフエノール溶液を用い2.5で測定した値である。

以下実施例を挙げ本発明を具体的に説明するが本発明はこれららの実施例に限定されるものではない。

実施例 1.

テレフタル酸と1.2モル倍のエチレングリコールの直接エスセル重合体を285°C、減圧下で重結合触媒として三酸化アンチモンを用い常法により重結合反応を行ない極限粘度0.54、含有アセトアルデヒド146ppm、 T_g 78.5°C、 T_m 260.5°Cを有する平均長さ3.2mm、長径3.4mm、短径2.2mmの円柱状のプレポリマーテップを得た。

該チップは、下部より170°Cの加熱空気がチップ中に吹き込まれ、かつ1rpmで回転する搅拌装置を有する第1段加熱槽に上部より連続的に供給され、2時間処理されつつ連続的

-13-

特開昭58-45228(4)

前熱処理、固相重合処理を行なうことにより、その極限粘度は少なくとも0.05上升し、チップ中のアセトアルデヒド含有量は3ppm未満に減少させることができ、味覚変化が問題となる中空成形用途として好適な性質を示すようになる。

本発明において、ポリエチレンテレフタレートチップのガラス転移温度 T_g および融点 T_m はベーキンエルマー社製、示差熱量計DSC-IB型を用い、いつたん溶融したポリマー1.0gを急速し、1.6°C/minの昇温速度で加熱して得られる熱量変化のピーク温度で示す。またポリエチレンテレフタレート中のアセトアルデヒド含有量は液体窒素中でポリエチレンテレフタレートを微粉碎して、この粉末を島津製作所製、4CM型ガスクロマトグラフィーにより185°Cに加熱し、標準に対する生成ピークを比べて遊離したアセトアルデヒド量を求めるこことにより測定される。

このようにして得られたチップを用いる中空成形は、射出

-12-

に槽下部より排出される。このときの排出ガス温度は110°Cであつた。排出されたチップは第1段と同様の機構を有するが、加熱空気ではなく200°Cの加熱窒素が用いられている第2段の加熱槽に2時間の滞留時間をもつ様上部より連続的に供給され下部より排出される。次に、第2段加熱槽で処理されたチップは円筒状の移動床式固相重合塔に10時間の滞留時間を有する様に連続的に塔上部より供給され下部より排出される。また塔下部からは210°Cの加熱窒素が1.5Nm³/1kgチップの風量で導入され、塔上部から排出される。

かくして得られたチップは極限粘度0.75、含有アセトアルデヒドは1.0ppmを有し、チップの変形が極めて少なくかつチップ間のプロクシングや融着は全く認められなかつた。このチップを用い、内容積2.7cc、重量2.6gの円筒状有底ペリソンを射出成形機(シリング温度275°C)により得、次いで105°Cの雰囲気下で二軸延伸を行ない、内容積400ccの中

-14-

-248-

空成形容器を得た。得られたポトルポリマー中のアセトアルデヒド含量は 7.4 ppm と微量でかつ透明性に優れたものであつた。

実施例 2

常法によりテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールのエステル化反応に引きつづく重結合反応を二段化グルマニウム 0.13% の存在下で行ない、極限粘度 0.57、含有アセトアルデヒド 1.0 ppm を有しチップの変形、プロトヤング、融着等の問題は全く認められなかつた。

特開昭58-45228(5)
215°Cで6時間の滞留時間をもつ様移動床式固相重合塔に連続的に供給され排出される。

かくして得られたチップは極限粘度 0.79、含有アセトアルデヒド 1.0 ppm を有しチップの変形、プロトヤング、融着等の問題は全く認められなかつた。

実験例

実施例 1 で得られたブレボリマーを用い実施例 1 の装置を用いて得た実験例を表-1 に示す。

表-1

実験番号	第1段加熱槽				第2段加熱槽				固相重合塔	
	空気温度 (C)		搅拌	滞留時間 (hr)	空気温度 (C)		搅拌	滞留時間 (hr)	温度 (C)	滞留時間 (hr)
	入	出								
1(実施例)	170	110	あり	2	200	あり	2	210	10	
2	170	110	なし	2						
3	170	110	あり	2	200	なし	2			
4	190	145	あり	2	200	あり	2	210	10	
5	90	50	あり	3						
6	170	110	あり	2	237	あり	2			
7	170	110	あり	2	170	あり	2	210	10	
8	170	110	あり	2	200	あり	2	242	5	
9	170	110	あり	2		使用せぬ		210	10	

-16-

次いで、実施例 1 と同様の方法であるが、但し第 1 段加熱槽空気吹込み温度 165°C、排気温度 110°C の条件下で該チップを 3 時間の滞留時間を保つ様連続的に供給、出し、第 2 段加熱槽については 205°C の加熱温素を用い 2.5 時間滞留させ連続的に排出させた。排出したチップは実施例 1 の方法で

-15-

実験番 2, 3 のように加熱槽の搅拌を行なわない場合はチップ同志が融着し、以後の工程へのチップの送り込みが不可能になる。第 1 段加熱槽の空気入温度が ($T_m - 80$) °C を越える実験番 4 の場合、得られる固相重合チップが著しく変形してしまい商品価値の劣つたものが得られる欠点がある。また実験番 5 のように空気入温度が ($T_g + 15$) °C を下まわつたときは、該槽内でチップがプロトタ化し、以後の工程への送り込みが不可能となる。

また実験番 6, 7 の様に第 2 槽の温度が本発明の範囲を超えると、底 6 の場合は第 2 段加熱槽で、底 7 の場合は固重塔で、チップ同志の融着が起り安定したチップの排出が不可能となる。一方、実験番 8 は固相重合温度が本発明の範囲を超えるものであり、実験番 9 は第 2 段加熱槽を用いない実験例であるがいずれの場合も固相重合塔内で致しい融着を起していた。

本発明の一実施態様を図面を参照して説明する。

図は本発明の固相重合に使用する装置の概略図である。驱动装置 5、搅拌翼 6 を備えた搅拌装置を有する加熱槽 7 の下部 2 より温度 T_1 °C の熱風を該加熱槽内に吹き込み、上部 2' より温度 T_0 °C の熱風を排出させつつ、上部導入管 1 よりオリエチレンテレフタレートチップを連続的に供給し、加熱槽 7 内に少くとも 30 分滞留させて後、該チップを排出バルブ 8 を通じて連続的に排出させ、次いで該チップを驱动装置 9、搅拌翼 10 を備えた搅拌装置を有する第 2 の加熱槽 11 の上部より連続的に該第 2 の加熱槽 11 内に供給し、下部 3 より温度 T_2 °C の不活性ガスを吹き込むことによつて、少なくとも 30 分間該チップを熱処理して後、該チップを第 2 の加熱槽 11 の下部より排出バルブ 12 を通じて連続的に排出させ、次いで該チップを温度 T_3 °C の不活性気流下の移動床式固相重合装置 13 内に連続的に供給して固相重合せしめる装置であ

-17-

-18-

る。

尚、4は加熱不活性ガス吹き込み管、4'は不活性ガス排出出口で15は固相重合チップ連続排出バルブ、16は固相重合チップ貯槽である。

4.【図面の簡単な説明】

図は本発明の固相重合に使用する装置の一例を示す概略図である。

特許出願人 東レ株式会社

代理人 弁理士 齊藤此彦

同 弁理士 川瀬良治

特開昭58-45228(6)

